

明 細 書

架橋性樹脂組成物およびその樹脂成形体

5 [技術分野]

本発明は架橋性樹脂組成物およびその成形体に関し、さらに詳しくは、耐熱性に優れたシクロオレフィン樹脂からなる架橋樹脂成形体や架橋樹脂成形体を与えることのできる流動性に優れた架橋性樹脂組成物およびその成形体に関する。

10 [背景技術]

シクロオレフィンモノマーを含む重合性単量体を、メタセシス重合触媒存在下で重合させて得られるシクロオレフィン樹脂は、電気特性、機械的特性、耐衝撃特性、耐候性などに優れるため、幅広い分野の成形体について実用化が進められている。

- 15 シクロオレフィン樹脂は、その優れた電気特性から、プリント配線板などの電気絶縁材料として好適に用いられている。近年、プリント配線板は多層化され、より高密度化されている。このようなプリント配線板の配線層を、はんだなどを利用して形成する場合、電気絶縁材料にははんだ耐熱性が求められる。配線層を形成するためのはんだは、環境安全性の観点から鉛を含まない材料が望まれている。
- 20 り。鉛フリーはんだでは、鉛より融点の高い金属が使用されるため、電気絶縁層に対する耐熱性の要求が更に高まっている。

- 例えば、国際公開WO 98/05715号公報には、熱可塑性ノルボルネン系樹脂、有機過酸化物、及び架橋助剤を含有する架橋性樹脂組成物を、必要に応じて適当な溶媒に溶解し、樹脂成形体であるフィルムやプリプレグに成形し、金属箔などの基材に積層した後、加熱加圧成形して架橋・熱融着させてなる耐熱性に
- 25 優れた架橋樹脂成形体が記載されている。

また、特開2000-72859号公報には、メタセシス重合触媒存在下に、シクロオレフィンモノマーを重合させるに際して、分子量調節を目的として、スチレン誘導体のような、分子中にビニル基を1つ有する化合物を配合することが

提案されている。

[発明の開示]

本発明者は、国際公開WO 98/05715号公報に記載されたような樹脂と
5 過酸化物と架橋助剤とを含む架橋性樹脂組成物に、フィラーを入れて、樹脂成形
体であるプリプレグを製造したが、フィラー量の多いプリプレグでは、積層され
たプリプレグ間の密着性が低下することが判った。そして、これが、プリプレグ
に含浸された前記樹脂組成物の加熱時の流動性が不十分であることに起因するこ
10 とを確認した。もちろん樹脂の分子量を低下させれば流動性は改良できるが、そ
の場合に、プリプレグのような成形体の耐熱性が低下する。即ち、架橋性樹脂組
成物の流動性と成形体の耐熱性とを両立させることが困難な状況にあった。

かかる知見に基づき本発明者は、耐熱性に優れた樹脂成形体や架橋樹脂成形体
(以下、まとめて「成形体」ということがある)を与えることのできる、優れた
流動性を有する架橋性樹脂組成物を得るべく鋭意検討した結果、連鎖移動剤とし
15 てビニル基を分子内に2以上有する化合物を用いることにより架橋性樹脂組成物
の流動性と成形体の耐熱性との両立を達成できることを見だし、かかる知見に
基づいて本発明を完成するに至った。

かくして本発明によれば、ビニル基を分子内に2以上有する化合物の存在下に、
シクロオレフィンモノマーをメタセシス開環重合して得られるシクロオレフィン
20 樹脂(A)と、ラジカル発生剤(B)とを含有する架橋性樹脂組成物が提供され
る。また、本発明によれば、当該架橋性樹脂組成物からなる樹脂成形体が提供さ
れる。さらに、本発明によれば、当該樹脂成形体を加熱し、架橋してなる架橋樹
脂成形体が提供される。

本発明により、耐熱性に優れたシクロオレフィン系の架橋樹脂成形体を与える
25 ことのできる流動性に優れた架橋性樹脂組成物が提供される。

[発明を実施するための最良の形態]

本発明の架橋性樹脂組成物は、シクロオレフィン樹脂(A)とラジカル発生剤
(B)とを含有する。

本発明で用いるシクロオレフィン樹脂（A）は、シクロオレフィンモノマーとメタセシス重合触媒とビニル基を2以上有する化合物とを含有する重合性組成物を開環重合して得られるものである。特に重合性組成物にラジカル発生剤（B）を含んだものを用いて塊状開環重合すれば、本発明の架橋性樹脂組成物が、樹脂の製造と同時に得られ、生産性に優れるばかりでなく、良好な物性を示すので好ましい。

シクロオレフィン樹脂（A）の製造に用いるシクロオレフィンモノマーは、分子内に脂環式構造を有するオレフィンである。脂環式構造としては、単環、多環、縮合多環、橋架け環及びこれらの組合せ多環などが挙げられる。脂環式構造を構成する炭素数に格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個である。

シクロオレフィンモノマーとしては、単環シクロオレフィンモノマーや、ノルボルネン系モノマー（ジシクロペンタジエン類、テトラシクロドデセン類、ノルボルネン類）などが挙げられる。これらは、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アリール基などの炭化水素基や、極性基によって置換されていてもよい。また、ノルボルネン環の二重結合以外に、二重結合を有していてもよい。

単環シクロオレフィンモノマーとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン、1,5-シクロオクタジエンなどが挙げられる。

ノルボルネン系モノマーの具体例としては、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエンなどのジシクロペンタジエン類；

テトラシクロ〔6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}〕ドデカ-4-エン、9-エチリデンテトラシクロ〔6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}〕ドデカ-4-エン、9-フェニルテトラシクロ〔6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}〕ドデカ-4-エン、テトラシクロ〔6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}〕ドデカ-9-エン-4-カルボン酸、テトラシクロ〔6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}〕ドデカ-9-エン-4,5-ジカルボン酸無水物などのテトラシクロドデセン類；

2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、アクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、メタクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、5-ノルボルネン-2-

カルボン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物などのノルボルネン類；

7-オキサー-2-ノルボルネン、5-エチリデン-7-オキサー-2-ノルボルネンなどのオキサノルボルネン類；

- 5 テトラシクロ [9. 2. 1. 0^{2,10}. 0^{3,8}] テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン (1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンともいう)、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] ペンタデカ-4, 10-ジエン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{4,7}. 0^{2,10}. 0^{3,8}] ペンタデカ-5, 12-ジエンなどの四環以上の環状オレフィン類；などが挙げられる。
- 10

極性基を有しない炭化水素系のシクロオレフィンモノマーを使用することにより、低誘電正接が得られる。

- 上記シクロオレフィンモノマーのうち、9-ビニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、5-ビニル-2-ノルボルネン、メタクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、アクリル酸5-ノルボルネン-2-イル等の
- 15 ビニル基、メタクリロイル基、アクリロイル基を有するノルボルネン系モノマーを、全シクロオレフィンモノマーに対して0.1重量%以上使用することにより、ラジカル架橋反応性が向上し、本発明の架橋樹脂成形体の耐熱性が向上する。特に、本発明の架橋樹脂成形体を高周波数の信号を取り扱う電気絶縁材料に使用する場合は、9-ビニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、5-ビニル-2-ノルボルネン等のビニル基を有するノルボルネン系モノマーをブレンドすると、低誘電正接が得られるので、好ましい。
- 20

これらのシクロオレフィンモノマーは1種を単独で、又は2種以上を組合せて用いることができる。

- 25 本発明で使用されるビニル基を分子内に2以上有する化合物は、連鎖移動剤として機能するものである。

具体例としては、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、3, 3-ジメチル-1, 4-ペンタジエン、3, 5-ジメチル-1, 6-ヘプタジエン、3, 5-ジメトキシ-1, 6-ヘプタジエン、1, 2-ジビ

ニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロヘキサン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 2-ジビニルベンゼン、1, 3-ジビニルベンゼン、1, 4-ジビニルベンゼン、ジビニルシクロペンタン、ジアリルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルアントラセン、ジビニルフェナントレン、トリビニルベンゼン、
5 ポリブタジエン（1, 2-付加が10%以上のもの）等の炭化水素化合物；

ジアリルエーテル、1, 5-ヘキサジエン-3-オン、マレイン酸ジアリル、
10 蔞酸ジアリル、マロン酸ジアリル、コハク酸ジアリル、グルタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、フマル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、ジビニルエーテル、アリルビニルエーテル、マレイン酸ジビニル、蔞酸ジビニル、マロン酸ジビニル、
こはく酸ジビニル、グルタル酸ジビニル、アジピン酸ジビニル、フタル酸ジビニル、フマル酸ジビニル、テレフタル酸ジビニル、シアヌル酸トリビニル、イソシアヌル酸トリビニル等のヘテロ原子を有する化合物が挙げられる。

上記ビニル基を分子内に2以上有する化合物のうち、酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を持たない炭化水素化合物を使用した場合は、本発明の架橋樹脂成形体
15 は比誘電率、誘電正接等の電気特性値が低くなり、高周波数の信号を扱う際の電気絶縁材料として好ましい。

ビニル基を分子内に2以上有する化合物の存在下で、シクロオレフィンモノマーのメタセシス重合反応を行うことにより、ポリマーの両末端にビニル基が導入
20 されると考えられる。導入されたビニル基はラジカル反応性が大きいので、ラジカル架橋反応が促進されるものと考えられる。

ビニル基を分子内に2以上有する化合物の量は、シクロオレフィンモノマー100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。
少なすぎると、シクロオレフィン樹脂（A）が過度に高分子量となり、得られる
25 架橋性樹脂組成物の熔融時の流動性が低下する傾向になる。多すぎると、架橋樹脂成形体の耐熱性や機械的物性が低下傾向になる。

上述したビニル基を分子内に2以上有する化合物以外に、他の連鎖移動剤を併用することができる。他の連鎖移動剤としては、ビニル基を分子内に1つだけ有する化合物が挙げられる。具体例としては、例えば、1-ヘキセン、2-ヘキセ

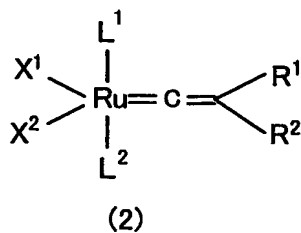
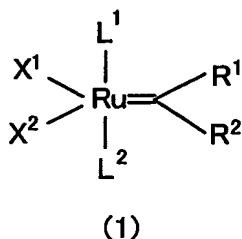
ンなどの脂肪族オレフィン類；スチレン、アリルベンゼンなどの芳香族オレフィン類；ビニルシクロヘキサンなどの脂環式オレフィン類；エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；が挙げられる。ビニル基を分子内に1つだけ有する化合物の量は、ビニル基を分子内に2以上有する化合物に対して通常50モル%以下、好ましくは40モル%以下、より好ましくは30モル%以下、特に好ましくは10モル%以下である。

本発明で使用されるメタセシス重合触媒は、シクロオレフィンモノマーを、メタセシス開環重合させるものであれば特に限定されない。

用いるメタセシス重合触媒としては、遷移金属原子を中心原子として、複数のイオン、原子、多原子イオン及び／又は化合物が結合してなる錯体が挙げられる。遷移金属原子としては、周期表（長周期型、以下同じ）5族、6族及び8族の原子が使用される。それぞれの族の原子は特に限定されないが、5族の原子としては例えばタンタルが挙げられ、6族の原子としては、例えばモリブデンやタングステンが挙げられ、8族の原子としては、例えばルテニウムやオスミウムが挙げられる。

これらの中でも、8族のルテニウムやオスミウムの錯体をメタセシス重合触媒として用いることが好ましく、ルテニウムカルベン錯体が特に好ましい。ルテニウムカルベン錯体は、触媒活性に優れるため重合性組成物の開環重合反応率を高くでき生産性に優れる。また、得られる樹脂成形体に臭気（未反応の環状オレフィンに由来する）が少ない。さらに、酸素や空気中の水分に対して比較的安定であって、失活しにくいので、大気下でも生産が可能である。

ルテニウムカルベン錯体は、下記の式（1）又は（2）で表される錯体化合物である。



式（1）及び（2）において、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して水素原子、ハロ

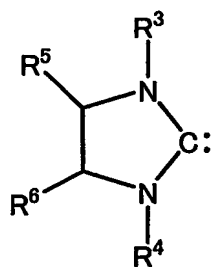
- ゲン原子、又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基を表す。 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立して任意のアニオン性配位子を示す。 L^1 、 L^2 はそれぞれ独立して、ヘテロ原子含有カルベン化合物又は中性電子供与性化合物を表す。また、 R^1 、 R^2 、
- 5 X^1 、 X^2 、 L^1 及び L^2 は、任意の組合せで互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。

ヘテロ原子とは、周期律表第15族及び第16族の原子を意味し、具体的には、N、O、P、S、As、Se原子などを挙げることができる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、N、O、P、S原子などが好ましく、

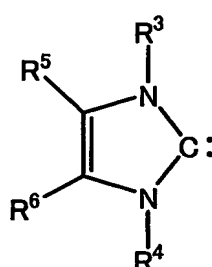
10 N原子が特に好ましい。

ヘテロ原子含有カルベン化合物は、カルベン炭素の両側にヘテロ原子が隣接して結合していることが好ましく、さらにカルベン炭素原子とその両側のヘテロ原子とを含むヘテロ環が構成されているものがより好ましい。また、カルベン炭素に隣接するヘテロ原子には嵩高い置換基を有していることが好ましい。

- 15 ヘテロ原子含有カルベン化合物の例としては、下記の式(3)又は式(4)で示される化合物が挙げられる。



(3)



(4)

- (式中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基を表す。また、 $R^3 \sim R^6$ は任意の組合せで互いに結合して環を形成していてもよい。)
- 20

前記式(1)及び式(2)において、アニオン性配位子 X^1 、 X^2 は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、F、Cl、Br、Iなどのハロゲン原子、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、アルコ

キシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基などを挙げることができる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

また、中性の電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子であればいかなるものでもよい。その具体例としては、カルボニ

- 5 ル、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、チオエーテル類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類などが挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類、エーテル類及びピリジン類が好ましく、トリアルキルホスフィンがより好ましい。

- 前記式(1)で表される錯体化合物としては、例えば、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチル-2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリドなどの L^1 、 L^2 がそれぞれヘテロ原子含有カルベン化合物、中性の電子供与性化合物であるルテニウム錯体化合物；
- 10
- 15

- ベンジリデンビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン)ビス(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリドなどの L^1 、 L^2 とも中性電子供与性化合物であるルテニウム化合物；
- 20

ベンジリデンビス(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデンビス(1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン)ルテニウムジクロリドなどの L^1 、 L^2 ともヘテロ原子含有カルベン化合物であるルテニウム錯体化合物；などが挙げられる。

- 25 前記式(3)及び(4)で表される化合物の具体例としては、1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジメシチル-2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデンなどが挙げられる。

また、前記式(3)及び(4)で示される化合物のほかに、1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、1, 3, 4-トリフェニル-4, 5-ジヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデンなどのヘテロ原子含有カルベン錯体化合物も用い得る。

これらのルテニウム錯体化合物は、例えば、Org. Lett., 1999年, 第1巻, 953頁、Tetrahedron. Lett., 1999年, 第40巻, 2247頁などに記載された方法によって製造することができる。

メタセシス重合触媒の量は、触媒中の金属原子：シクロオレフィンモノマーのモル比で、通常1:2, 000~1:2, 000, 000、好ましくは1:5, 000~1:1, 000, 000、より好ましくは1:10, 000~1:500, 000の範囲である。

メタセシス重合触媒は必要に応じて、少量の不活性溶剤に溶解又は懸濁して使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、流動パラフィン、ミネラルスピリットなどの鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ジシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素；などが挙げられる。これらの中では、工業的に汎用な芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素の使用が好ましい。また、メタセシス重合触媒としての活性を低下させないものであれば、液状の老化防止剤、液状の可塑剤、液状のエラストマーなど、成形物の性能に寄与する機能性液状化合物を溶剤として用いてもよい。

メタセシス重合触媒の重合活性を制御したり、重合反応率を向上させたりする目的で、重合活性剤（共触媒）や重合遅延剤を重合性組成物に配合することができる。重合活性剤としては、アルミニウム、スカンジウム、スズ、チタン、ジル

コニウムの（部分）アルキル化物、（部分）ハロゲン化物、（部分）アルコキシ化物及び（部分）アリールオキシ化物などを例示することができる。

重合活性剤の具体例としては、トリアルコキシアルミニウム、トリフェノキシアルミニウム、ジアルコキシアルキルアルミニウム、アルコキシジアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、ジアルコキシアルミニウムクロリド、アルコキシアルキルアルミニウムクロリド、ジアルキルアルミニウムクロリド、トリアルコキシスカンジウム、テトラアルコキシチタン、テトラアルコキシスズ、テトラアルコキシジルコニウムなどが挙げられる。

重合遅延剤としては、例えば、1, 5-ヘキサジエン、2, 5-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、（シス, シス）-2, 6-オクタジエン、（シス, トランス）-2, 6-オクタジエン、（トランス, トランス）-2, 6-オクタジエンなどの鎖状ジエン化合物；（トランス）-1, 3, 5-ヘキサトリエン、（シス）-1, 3, 5-ヘキサトリエン、（トランス）-2, 5-ジメチル-1, 3, 5-ヘキサトリエン、（シス）-2, 5-ジメチル-1, 3, 5-ヘキサトリエンなどの鎖状トリエン化合物；トリフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィンなどのホスフィン類；アニリンなどのルイス塩基；などが挙げられる。

さらに、環内にジエン構造やトリエン構造を有するシクロオレフィンモノマーを重合遅延剤として用いることができる。このようなシクロオレフィンモノマーとしては、例えば、1, 5-シクロオクタジエン、1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン、1, 3, 5-シクロヘプタトリエン、（シス, トランス, トランス）-1, 5, 9-シクロドデカトリエンなどの単環シクロオレフィンなどが挙げられる。環内にジエン構造やトリエン構造を有するシクロオレフィンは、重合遅延剤であると同時にシクロオレフィンモノマーでもあるため、環内にジエン構造やトリエン構造を有するシクロオレフィンモノマーの一部として用いつつ重合遅延剤として機能させることもできる。

重合活性剤や重合遅延剤の量は、使用する化合物や目的に応じて任意に設定されるが、（メタセシス重合触媒中の遷移金属原子：重合活性剤又は重合遅延剤）のモル比で、通常1：0.05～1：100、好ましくは1：0.2～1：20、

より好ましくは1 : 0.5 ~ 1 : 10の範囲である。

本発明におけるシクロオレフィン樹脂 (A) は、このメタセシス重合触媒を用い、上述したビニル基を分子内に2以上有する化合物の存在下、シクロオレフィンモノマーを開環重合することによって得ることができる。重合反応は溶媒中
5 行う溶液重合であっても、塊状 (バルク) 開環重合であってもよいが、重合と同時に成形体を得られ、生産性に優れる上、残留溶剤の量が低減できることから塊状開環重合が好ましい。

以下に、塊状開環重合により得られるシクロオレフィン樹脂 (A) とそれを含む架橋性樹脂組成物を得る方法を説明する。溶液重合によりシクロオレフィン樹脂 (A) を製造し、これとラジカル発生剤とを含有する架橋性樹脂組成物を得る
10 方法は後に説明する。

シクロオレフィンモノマー、ビニル基を分子内に2以上有する化合物及びメタセシス重合触媒からなる組成物に、ラジカル発生剤 (B) を配合すれば、重合性組成物を得ることができる。そして、この重合性組成物を塊状開環重合すること
15 によって直接的に架橋性樹脂組成物を得ることができる。該重合性組成物又は架橋性樹脂組成物には、後述する添加剤を配合することもできる。

本発明で使用されるラジカル発生剤 (B) は、シクロオレフィン樹脂の末端ビニル基等の炭素-炭素二重結合と架橋反応して橋掛け構造を生じせしめるものである。

ラジカル発生剤 (B) の例としては、有機過酸化物やジアゾ化合物などが挙げられる。有機過酸化物としては、例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類；ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス (*t*-ブチルペルオキシ-*m*-イソプロピル) ベンゼン、ジ-*t*-ブチルペル
20 オキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルペルオキシ) ヘキサンなどのジアルキルペルオキシド類；ジプロピオニルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類；2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチル
25 ルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルペルオキシ)

シ) ヘキシシン-3, 1, 3-ジ (t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼンなどのペルオキシケタール類; t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシベンゾエートなどのペルオキシエステル類; t-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、ジ (イソプロピルペルオキシ) ジカルボナートなどのペルオキシカルボナートなどのケトンペルオキシド類; t-ブチルトリメチルシリルペルオキシドなどのアルキルシリルペルオキサシド; などが挙げられる。中でも、塊状重合においては、メタセシス重合反応に対する障害が少ない点で、ジアルキルペルオキシドが好ましい。

ジアゾ化合物としては、例えば、4, 4'-ビスアジドベンザル (4-メチル) シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス (4'-アジドベンザル) シクロヘキサノン、2, 6-ビス (4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジドジフェニルメタン、2, 2'-ジアジドスチルベンなどが挙げられる。

ラジカル発生剤の量は、シクロオレフィンモノマー100重量部に対して、通常0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。ラジカル発生剤の量が少ないと架橋が不十分となり、高い架橋密度の架橋樹脂成形体を得られなくなるおそれがある。量が多すぎる場合には、架橋効果が飽和する一方で、所望の物性を有する架橋樹脂成形体を得られなくなるおそれがある。

重合性組成物に、更に、ラジカル架橋遅延剤を配合すると、架橋性樹脂組成物の流動性及び保存安定性を向上させることができるので好ましい。

ラジカル架橋遅延剤としては、例えば、3-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、ビス-1, 2-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ) エタンなどのヒドロキシアニソール類; 2, 6-ジメトキシ-4-メチルフェノール、2, 4-ジメトキシ-6-t-ブチルフェノール等のジアルコキシフェノール類; カテコール、4-t-ブチルカテコール、3, 5-ジ-t-ブチルカテコールなどのカテコール類; ベンゾキノン、ナフトキノン、メチルベンゾキノンなどのベンゾキノン類; などが挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシアニソ

ール類、カテコール類、ベンゾキノン類が好ましく、ヒドロキシアニソール類が特に好ましい。

ラジカル架橋遅延剤の量は、ラジカル発生剤1モルに対して、通常0.001～1モル、好ましくは0.01～1モルである。

- 5 このような重合性組成物を用いて架橋性樹脂組成物からなる樹脂成形体を得ることができる。樹脂成形体を得る方法としては、次の方法が挙げられる。

(a) 重合性組成物をフィルムなどの支持体上に塗布し、所定温度に加熱して開環重合する方法。

- 10 (b) 重合性組成物をシート状などの繊維強化材に含浸させた後、所定温度に加熱して開環重合する方法。

(c) 重合性組成物を成形型の空間部に注入し、次いで所定温度に加熱して開環重合する方法。

- 15 (a)の方法によれば、樹脂フィルムが得られる。ここで用いる支持体としては、金属箔又は樹脂基材の使用が好ましい。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ナイロンなどの樹脂からなる樹脂基材；鉄、ステンレス、銅、アルミニウム、ニッケル、クロム、金、銀などの金属材料からなる金属箔；
20 が挙げられる。また、樹脂基材として、ガラス繊維強化四フッ化エチレン樹脂（PTFE樹脂）フィルムのようなガラス繊維強化された樹脂薄膜を用いることもできる。

これら金属箔又は樹脂基材の厚さは、作業性などの観点から、通常1～150 μ m、好ましくは2～100 μ m、より好ましくは3～75 μ mである。

- 25 重合性組成物の支持体表面への塗布方法は特に制限されず、例えば、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ダイコート法、スリットコート法などの公知の塗布方法が挙げられる。

重合性組成物を所定温度に加熱する方法としては特に制約されず、加熱プレート上に支持体を載せて加熱する方法、プレス機を用いて加圧しながら加熱（熱プレス）する方法、加熱したローラーで押圧する方法、加熱炉を用いる方法などが挙げられる。

以上のようにして得られる樹脂フィルムの厚みは、通常15mm以下、好ましくは10mm以下、より好ましくは5mm以下である。

支持体として、金属箔を用いると樹脂付金属箔が得られる。

(b)の方法によれば、例えば、繊維強化樹脂フィルムを得ることができる。

5 これはいわゆるプリプレグとして用いることができる。

ここで用いる繊維強化材は、有機及び／又は無機のシート状の繊維であり、例えば、ガラス繊維（ガラス布、ガラス不織布など）、炭素繊維、アラミド繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、アミド繊維、金属繊維、セラミック繊維などの公知のものが挙げられる。これらは1種単
10 独で、あるいは2種以上を組合せて用いることができる。シート状の繊維強化材としては、マット、クロス、不織布などが挙げられる。

重合性組成物を繊維強化材に含浸させるには、例えば、重合性組成物の所定量を、クロス又はマット繊維強化材上に注ぎ、必要に応じてその上に保護フィルムを重ね、上側からローラーなどで押圧する（しごく）ことにより行うことができる。
15 重合性組成物を繊維強化材に含浸させて得られた含浸物を所定温度に加熱することにより、塊状開環重合させて繊維強化樹脂フィルムが得られる。

含浸物の加熱方法は特に限定されず、前記(a)の方法と同様の方法が採用でき、また含浸物を支持体上に設置して加熱してもよい。予め型内に繊維強化材をセットしておき、重合性組成物を含浸させてから次に記述する(c)の方法に従
20 い塊状開環重合してもよい。

(b)の方法によれば、重合性組成物の状態で繊維強化材に含浸させることができるため、繊維強化材への含浸が、樹脂溶液を含浸させる場合に比較して速やかにでき、しかも樹脂濃度の高い繊維強化樹脂フィルムが得られる。また、本発明の重合性組成物は溶剤を用いなくとも良いため、従来のように、樹脂ワニスを含浸
25 させた後、溶剤を除去する工程が不要であって、生産性に優れ、残存溶媒による問題も生じない。さらに、本発明では、重合はメタセシス反応、架橋はラジカル反応で、反応機構が異なるので、異なった温度条件で反応が進行するようにコントロールでき、得られる繊維強化樹脂フィルムも保存安定性に優れる。

(c)の方法によれば、様々な形状の樹脂成形体を得ることができる。得られ

る樹脂成形体の形状は特に制限されない。例えば、フィルム状、円柱状、角柱状などいかなる形状のものであってもよい。

- ここで用いる成形型としては、従来公知の成形型、例えば、割型構造すなわちコア型とキャビティー型を有する成形型を用いることができ、それらの空間部(キャビティー)に反応液を注入して塊状重合させる。コア型とキャビティー型は、目的とする成形品の形状にあった空間部を形成するように作製される。また、成形型の形状、材質、大きさなどは特に制限されない。また、ガラス板や金属板などの板状成形型と所定の厚みのスペーサーとを用意し、スペーサーを2枚の板状成形型で挟んで形成される空間内に重合性組成物を注入することにより、フィルム状の樹脂成形体を得ることができる。

- 重合性組成物を成形型のキャビティー内に充填する際の充填圧力(射出圧)は、通常0.01～10MPa、好ましくは0.02～5MPaである。充填圧力が低すぎると、キャビティー内周面に形成された転写面の転写が良好に行われない傾向にあり、充填圧が高すぎると、成形型の剛性を高くしなければならず経済的ではない。型締圧力は通常0.01～10MPaの範囲内である。

上記(a)、(b)及び(c)のいずれの方法においても、重合させるための加熱温度((c)の方法においては金型温度)は、通常30～250℃、好ましくは50～200℃である。重合時間は適宜選択すればよいが、通常、10秒～20分、好ましくは10秒～5分である。

- 重合性組成物を所定温度に加熱することにより重合反応が開始する。この重合反応は発熱反応であり、一旦反応が開始すると、組成物の温度が急激に上昇し、短時間(例えば、10秒から5分程度)でピーク温度に到達する。

- 重合反応時のピーク温度があまりに高くなると、重合反応のみならず、架橋反応も進行して、架橋性樹脂成形体を得られないおそれがある。したがって、重合反応のみを完全に進行させ、架橋反応が進行しないようにするためには、重合反応のピーク温度を通常230℃未満、好ましくは200℃未満に制御する。

重合反応ピーク温度は、ラジカル発生剤の種類に応じて異なるが、重合時のピーク温度をラジカル発生剤の1分間半減期温度以下とするのが好ましい。ここで、1分間半減期温度は、ラジカル発生剤の半量が1分間で分解する温度である。例

例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシドでは186℃、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシンでは194℃である。

また、重合反応熱による過熱を防止するために、重合性組成物に前述の重合遅延剤を添加することにより、ゆっくりと反応させることもできる。

- 5 次に溶液重合によりシクロオレフィン樹脂(A)を得、次いで架橋性樹脂組成物を得る方法について説明する。

溶液重合では、シクロオレフィンモノマーを溶媒中でメタセシス重合させる。シクロオレフィンモノマーの濃度は、1~50重量%が好ましく、2~45重量%がより好ましく、5~40重量%が特に好ましい。シクロオレフィンモノマーの濃度が過度に低いと生産性が悪くなり、過度に高いと重合後の粘度が高すぎて、後処理が難しくなる。溶液重合の反応温度は特に制限はないが、一般には、-30℃~200℃、好ましくは、0℃~180℃である。重合反応時間は、概して1分から100時間であるが、特に制限はない。

- 15 溶液重合に用いる溶媒は、生成する重合体を溶解し、かつ重合を阻害しない溶媒であれば特に限定されない。溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビスシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素系炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの含ハロゲン系炭化水素を使用することができる。これらの溶媒の中でも、芳香族、脂肪族、および脂環族炭化水素、ならびにエーテル類が好ましく、重合反応時に不活性であること、重合体の溶解性に優れることなどの観点から、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素を使用するのが最も好ましい。
- 20 25

溶液重合によって得られるシクロオレフィン樹脂(A)は水素添加せずに使用することが望ましい。水素添加する場合は、水素添加率を低く抑え、ラジカル架

橋反応性の大きい末端ビニル基が消失しないようにする。したがって、水素添加率は50%以下に抑えることが望ましい。

- 溶液重合反応後、重合溶液をシクロオレフィン樹脂（A）の貧溶媒と接触させポリマーを凝固させ、これを乾燥すれば目的の樹脂が得られる。貧溶媒は、シクロオレフィン樹脂の種類に応じて適宜選択されるが、通常は、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が用いられる。

得られたシクロオレフィン樹脂（A）と、前述したラジカル発生剤（B）と、必要に応じて後述する添加剤を、溶剤に溶解してワニスを得る。

- ここでワニスを調製するのに用いる溶剤は、シクロオレフィン樹脂（A）が溶解する溶剤であれば特に限定されない。該ワニスの溶剤を乾燥・除去することにより、本発明の架橋性樹脂組成物を得る。該架橋性樹脂組成物は、他の材料（たとえば強化材や金属箔等）と複合化させて、樹脂成形体を得ることができる。たとえば、ワニスをガラスクロス等の強化材に含浸させてからワニスの溶剤を乾燥・除去した場合は、プリプレグが得られ、ワニスを金属箔に塗布してからワニスの溶剤を乾燥・除去した場合は、樹脂付金属箔が得られる。

- 上述したような方法により得られるシクロオレフィン樹脂（A）の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）で、通常1,000～1,000,000、好ましくは5,000～500,000、より好ましくは10,000～250,000の範囲である。重量平均分子量（Mw）が小さすぎると、架橋樹脂成形体の耐熱性、機械的物性が悪くなり、大きすぎると、架橋性樹脂組成物を加熱した際の流動性が悪化する。

- シクロオレフィン樹脂（A）のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択できるが、通常50℃～250℃、好ましくは100℃～200℃である。

重合性組成物又は架橋性樹脂組成物に配合できる各種の添加剤としては、強化材、改質剤、酸化防止剤、充填剤、着色剤、光安定剤、難燃剤などが例示される。

強化材としては、例えば、ガラス繊維、紙基材などが挙げられる。改質剤としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンーブタジ

エン共重合体（SBR）、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体（SBS）、スチレンーイソプレンー共重合体（SIS）、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）及びこれらの水素化物などのエラストマーなどが挙げられる。酸化防止剤
5 としては、例えば、ヒンダードフェノール系、リン系、アミン系などの各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤などが挙げられる。

充填材としては、例えば、ガラス粉末、カーボンブラック、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、雲母、アルミナ、二酸化チタン、ジルコニア、ムライト、コー
10 ジライト、マグネシア、クレー、硫酸バリウム等の無機充填材、木粉、ポリエチレン粉等の有機充填材を使用できる。また、黒鉛粉、木炭粉、竹炭粉、金属粉等を使用すると導電性や電磁波遮蔽性を向上させることができる。チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、ジルコン酸鉛等の粉末を使用すると比誘電率を増大させることができる。
15 Mn-Mg-Zn系、Ni-Zn系、Mn-Zn系等のフェライト、カルボニル鉄、鉄-珪素系合金、鉄-アルミニウム-珪素系合金、鉄-ニッケル系合金等の強磁性金属粉等を使用すると強磁性を付与することができる。また、充填材は、シランカップリング剤等で表面処理したものを用いることもできる。

着色剤としては、染料、顔料などが用いられる。染料の種類は多様であり、公知のものを適宜選択して使用すればよい。また、顔料としては、例えば、カー
20 ンブラック、黒鉛、黄鉛、酸化鉄黄色、二酸化チタン、酸化亜鉛、四酸化三鉛、鉛丹、酸化クロム、紺青、チタンブラックなどが挙げられる。光安定剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オギザニリド系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸
25 収剤などが挙げられる。

難燃剤としては、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物系難燃剤などが挙げられる。

これらの添加剤の量は、用途に応じた量であれば良いが、シクロオレフィンモ

ノマー又はシクロオレフィン樹脂 100 重量部に対して、それぞれ通常 0.001 ~ 1000 重量部である。

上述してきた本発明の架橋性樹脂組成物や成形体は、加熱し、架橋させることができる。架橋性樹脂組成物からなる樹脂成形体を用いて架橋樹脂成形体を得るには、成形体を構成する架橋性樹脂組成物が架橋する条件で加熱すればよく、架橋性樹脂組成物を塊状重合で調製した場合は、塊状重合反応時のピーク温度以上の温度であるのが好ましく、ピーク温度より 20℃以上高いのが好ましい。架橋させるときの加熱温度は、具体的には通常 150 ~ 250℃、好ましくは 180 ~ 220℃である。また、加熱・架橋する時間は特に制約されないが、通常数分間から数時間である。

架橋性樹脂組成物がフィルム状の成形物である場合には、該成形物を必要に応じて積層し、熱プレスする方法が好ましい。熱プレスするときの圧力は、通常 0.5 ~ 20 MPa、好ましくは 3 ~ 10 MPa である。熱プレスする方法は、例えば、平板成形用のプレス枠型を有する公知のプレス機、シートモールドコンパウンド (SMC) やバルクモールドコンパウンド (BMC) などのプレス成形機を用いて行なうことができ、生産性に優れる。

架橋性樹脂組成物を加熱する際に、他の材料と重ね合わせることで、他の材料と架橋樹脂とが複合した架橋樹脂成形体を得ることもできる。用いる他の材料としては、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などの金属箔；プリント配線板の製造用基板等の基板；導電性ポリマーフィルム、他の樹脂フィルムなどのフィルム類；などが挙げられる。なお、樹脂成形体を前記 (a) の方法で製造した場合には、支持体を他の材料としてそのまま用いてもよい。

また、前記他の材料として基板を用いた場合は、多層プリント配線板を製造するのにも好適である。ここで用いる基板としては、通常のプリント配線板の製造に用いられる基板であれば特に制限されず、公知のものを使用できる。例えば、外層材（片面銅張積層板など）、内層材（両面プリント配線板など）を、前記プリプレグを介して重ね合わせ、加圧加熱することで、多層プリント配線板を製造することができる。また、内層材（両面プリント配線板など）に前記樹脂付金属箔を重ね合わせ、加圧加熱することで、ビルドアップ多層プリント配線板を製造

することができる。

[実施例]

以下に実施例および比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明する
5 が、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

30 ml のガラス瓶に、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ
ー4-エン 7. 5 g、2-ノルボルネン 2. 5 g を入れ、ジビニルベンゼン
(純度 55%、2つのビニル基の位置が m 位のものと p 位のものと混合物、東
10 京化成社製、不純物としてエチルビニルベンゼン、ジエチルベンゼンを含む) 0.
12 g、 α , α' -ビス (t-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン (1分
間半減期温度 175°C) 0.11 g、0.05 モル/リットルのベンジリデン (1,
3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィ
ン) ルテニウムジクロリド/トルエン溶液 (0.25 モル/リットルのトリフェ
15 ニルホスフィンを含む) を 0.04 ml 加えて攪拌し、重合性組成物を調製した。
これを、0.55 mm 厚平板成形用の金型 (1 mm 厚の鉄板 2 枚で 0.55 mm
の口の字型スペーサーを挟んだもの) に注入し、金型ごと 145°C の熱プレスに
挟んで、3 分間加熱して重合させ、架橋性樹脂組成物からなる樹脂成形体を得た。
該樹脂成形体の一部をテトラヒドロフランに溶解し、ゲルパーミエーションクロ
20 マトグラフィー (GPC) で単分散ポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw)
を測定した結果を、表 1 に示す。また、上記テトラヒドロフラン溶液の、ガスク
ロマトグラフィー (GC) 測定により、架橋性樹脂組成物に対する残存モノマー
量を測定した結果も、表 1 に示す。

該架橋性樹脂組成物からなる樹脂成形体を 2 枚重ねて積層用金型 (1 mm 厚の
25 鉄板 2 枚で 1 mm の口の字型スペーサーを挟んだもの) に入れ、金型ごと 200°C
の熱プレスに挟んで、15 分間加熱することにより架橋樹脂成形体を得た。この
架橋樹脂成形体を構成する樹脂の示差走査熱量計 (DSC) によるガラス転移点
(T_g) 測定結果を表 1 に示す。また、該架橋樹脂成形体を直径 10 mm の円
盤状に切り取り、23°C でトルエンに 24 時間浸漬した後、真空乾燥機により 6

0℃で4時間乾燥した際の、初期重量に対する割合（残存率とする）を測定した結果も表1に示す。さらに、該架橋樹脂成形体を260℃のはんだ浴に20秒間浮かべた際の変形の有無についても、表1に示す。

（実施例2）

- 5 ジビニルベンゼン0.12gのかわりに、イソシアヌル酸トリアリル0.20gを使用して実施例1と同様にして成形体を得、評価した。結果を表1に示す。

（比較例1）

ジビニルベンゼン0.12gのかわりに、スチレン 0.12gを使用して実施例1と同様にして成形体を得、評価した。結果を表1に示す。

10

（表 1）

	連鎖移動剤	樹脂 Mw	残存 モノマー	Tig (℃)	残存率 (%)	はんだ 耐熱性
実施例 1	ジビニルベンゼン (0.12g)	43900	1.2%	128	68	変形せず
実施例 2	イソシアヌル酸 トリアリル(0.2 g)	41700	0.7%	131	59	変形せず
比較例 1	スチレン (0.12g)	46000	2.1%	128	37	変形

（実施例3）

- 30mlのガラス瓶に、3, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキシアニソールを42mg、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エンを11.3g、2-ノルボルネンを3.7g、5-ビニル-2-ノルボルネンを0.45g、1, 5-ヘキサジエンを0.30g、ジ-tert-ブチルペルオキシド（1分間半減期温度186℃）を0.17g入れ、0.05モル/リットルのベンジリデン（1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウムジクロリド/トルエン溶液（0.25モル/リットルのトリフェニルホスフィンを含む）を0.06ml加えて攪拌し、重合性組成物を調製した。
- 15
- 20

ガラス繊維強化PTFE樹脂フィルム（300mm×300mmに切断したも

- の。厚み0.08mm。商品番号：5310、サンゴバン・ノートン社製）の上にガラスクロス（200mm×200mmに切断したもの、厚み0.174mm。品名：7628/AS891AW、旭シェーベル社製）2枚を敷き、重合性組成物をガラスクロス上に注ぎ、上からもう1枚の上記のガラス繊維強化PTFE樹脂フィルムをかぶせ、ローラーでしごいて含浸させた。

これをガラス繊維強化PTFE樹脂フィルムごと、145℃に加熱したホットプレートに1分間貼り付けて、該フィルム中に含浸されたモノマーを重合させた。その後、両面のガラス繊維強化PTFE樹脂フィルムを剥がして樹脂成形体であるプリプレグを得た。

- 10 このプリプレグの樹脂部分をテトラヒドロフランに溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）でポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）を測定したところ、25,600であった。

- 蒸留水60gに酢酸を一滴加え、さらにスチリルトリメトキシシラン（商品名：KEM-1403、信越化学社製）を0.18g加えて1時間攪拌して加水分解・溶解させた。このシランカップリング剤溶液を脱脂綿に含ませ、電解銅箔（粗面GTS処理品、厚み0.018mm、古河サーキットフォイル社製）の粗面に塗布し、窒素雰囲気下、130℃で1時間乾燥した。

- 上記プリプレグ（87mm×87mmに切断したもの）を3枚、内側の寸法が90mm×90mmの口の字型型枠（厚み1mm）に入れ、上記電解銅箔（プリプレグと接触する面を粗面とする）と0.05mm厚PTFEフィルムで挟み、プレス圧4.1MPaで200℃、15分間熱プレスした。その後、プレス圧をかけたまま冷却し、100℃以下になってからサンプルを取り出し、架橋樹脂成形体である片面銅張積層板を得た。この片面銅張積層板の、層間密着性を目視により確認した。具体的には、銅箔面の反対側から片面銅張積層板を観察し、層間
- 25 が、接着せずに白化している部分の面積の全体に対する比率（以後、白化率という。）を求めたところ、0%であった。

この片面銅張積層板の樹脂部分について示差走査熱量計によるガラス転移点温度（T_{ig}）の測定（JIS測定法 C6481）を行ったところ、107℃であった。また、はんだ耐熱試験（JIS測定法 C6481、260℃、20秒）

を行ったところ、膨れ、はがれは見られなかった。

(比較例 2)

1, 5-ヘキサジエン 0.30 g のかわりに、1-ヘキセン 0.30 g を使用して実施例 3 と同様にしてプリプレグを得、評価した。

- 5 プリプレグのポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) は、26,400 であった。また、片面銅張積層板の樹脂部分の $T_i g$ は、110℃であった。白化率は0%であった。はんだ耐熱試験においては、膨れが発生した。

(比較例 3)

- 10 1, 5-ヘキサジエン 0.30 g のかわりに、1-ヘキセン 0.15 g を使用して実施例 3 と同様にしてプリプレグを得、評価した。

プリプレグのポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) は、53,000 であった。また、片面銅張積層板の樹脂部分の $T_i g$ は、111℃であった。白化率は42%であった。白化していない部分のはんだ耐熱試験においては、膨れ、はがれは見られなかった。

- 15 これらの結果から、実施例 1 及び 2 の樹脂成形体を構成する架橋性樹脂の M_w が、比較例の M_w よりも小さいにもかかわらず、これを加熱して得られる架橋樹脂成形体中の架橋樹脂の残存率およびはんだ耐熱性については、実施例 1 及び 2 の方が向上していることがわかる。

- 20 また、実施例 3 では、1, 5-ヘキサジエンを連鎖移動剤として使用することにより層間密着性とはんだ耐熱性が両立する。一方、比較例 2 では、連鎖移動剤を1-ヘキセンに変更することにより、架橋が不十分ではんだ耐熱性が悪化した。比較例 3 では、1-ヘキセンを減量して架橋性樹脂の分子量を上げることにより、はんだ耐熱性を改善したが、今度は層間密着性が悪化した。すなわち、連鎖移動剤として1-ヘキセンを使用した場合は、はんだ耐熱性と層間密着性が両立しな
25 かった。

請求の範囲

1. ビニル基を分子内に2以上有する化合物の存在下に、シクロオレフィンモノマーをメタセシス開環重合して得られるシクロオレフィン樹脂(A)と、ラジカル発生剤(B)とを含有する架橋性樹脂組成物。
5
2. シクロオレフィンモノマー、ラジカル発生剤(B)、ビニル基を分子内に2以上有する化合物、及びメタセシス重合触媒からなる重合性組成物を塊状開環重合して得られたものである請求の範囲第1項記載の架橋性樹脂組成物。
3. 請求の範囲第1項記載の架橋性樹脂組成物からなる樹脂成形体。
- 10 4. シクロオレフィンモノマー、ラジカル発生剤(B)、ビニル基を分子内に2以上有する化合物、及びメタセシス重合触媒からなる重合性組成物を支持体上に塗布し、次いで開環重合して、請求の範囲第3項記載の樹脂成形体を製造する樹脂成形体の製造方法。
- 15 5. シクロオレフィンモノマー、ラジカル発生剤(B)、ビニル基を分子内に2以上有する化合物、及びメタセシス重合触媒からなる重合性組成物を繊維状強化材に含浸させ、次いで開環重合して、請求の範囲第3項記載の樹脂成形体を製造する樹脂成形体の製造方法。
- 20 6. シクロオレフィンモノマー、ラジカル発生剤(B)、ビニル基を分子内に2以上有する化合物、及びメタセシス重合触媒からなる重合性組成物を成型型の空間部に注入し、次いで開環重合して、請求の範囲第3項記載の樹脂成形体を製造する樹脂成形体の製造方法。
7. 請求の範囲第3項記載の樹脂成形体を加熱し、架橋してなる架橋樹脂成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L65/00, C08G61/08, C08J5/00//C08L65:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L65/00, C08G61/08, C08J5/00//C08L65:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-209128 A (Teijin-Hercules Kabushiki Kaisha), 20 August, 1993 (20.08.93), Claims; Par. Nos. [0015], [0026]; examples 4 to 6, 9 to 14 (Family: none)	1-3 4-7
X Y	JP 1-204924 A (Teijin Ltd.), 17 August, 1989 (17.08.89), Claims & EP 423521 A1	1-3 4-7
Y	JP 3-115428 A (Teijin Ltd.), 16 May, 1991 (16.05.91), Claims (Family: none)	4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 November, 2004 (16.11.04)

Date of mailing of the international search report
30 November, 2004 (30.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-146516 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 21 June, 1991 (21.06.91), Page 2, upper right column & EP 426142 A2 & US 5204427 A	4-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L65/00、C08G61/08、C08J5/00//C08L65:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L65/00、C08G61/08、C08J5/00//C08L65:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-209128 A (帝人ハーキュレス株式会社)	1-3
Y	1993.08.20、特許請求の範囲、【0015】、【0026】、実施例4-6、実施例9-14 (ファミリーなし)	4-7
X	JP 1-204924 A (帝人株式会社)	1-3
Y	1989.8.17、特許請求の範囲 & EP 423521 A1	4-7
Y	JP 3-115428 A (帝人株式会社)	4-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 11. 2004

国際調査報告の発送日

30.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	1991. 05. 16、特許請求の範囲 (ファミリーなし) JP 3-146516 A (日本ゼオン株式会社) 1991. 06. 21、第2頁右上欄 & EP 426142 A2 & US 5204427 A	4-7